第30卷 第2期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 30 No. 2
2016年2月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　February 2016

新型硅土对电力金具涂层防护作用的影响*

赵书彦[1]　陈军君[2]　刘福春[1]　徐　松[2]　柯　伟[1]　胡波涛[2]　揭敢新[3]

1. 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳 110016
2. 湖南省电力公司科学研究院 长沙 410007
3. 工业产品环境适应性国家重点实验室 中国电器科学研究院有限公司 广州 510663

摘 要 分别制备了含有M型和Z型硅土的两种丙烯酸聚氨酯复合涂料。喷涂在热浸镀锌钢板上的涂料形成的涂层，具有良好的力学性能。添加M型和Z型硅土的涂层，其耐磨性比空白涂层分别提高了57.1%和85.7%，硬度提高了14.5%和41.8%。用盐雾试验和电化学阻抗谱考察了两种涂层的耐腐蚀性。结果表明，添加两种硅土的涂层具有更好的耐腐蚀性。其原因是，两种硅土具有微米粒状氧化硅与纳米片状高岭土的组合结构，纳米片状高岭土含量的提高有利于改进抗渗透性和力学性能。

关键词 材料失效与保护，电力金具防护涂层，电化学阻抗谱，新型硅土，耐磨性

分类号 TG174　　　　文章编号　1005-3093(2016)02-0107-08

Effect of New Kinds of Sillitin on Performance of Polyurethane Coating for Electric Power Fittings

ZHAO Shuyan[1]　CHEN Junjun[2]　LIU Fuchun[1**]　XU Song[2]　KE Wei[1]
HU Botao[2]　JIE Ganxin[3]

1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China
2. Hunan Electric Power Corporation Research Institute, Changsha 410007, China
3. State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric Apparatus Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510633, China

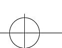
*Supported by Project of China Power State Grid No. KG12K16004 and the Key Technology of Corrosion Control on Wind Power Equipment Academician Workstation Project No. 2013B090400023.
Manuscript received May 15, 2015; in revised form June 25, 2015.
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23915895, E-mail: fcliu@imr.ac.cn

ABSTRACT Polyurethane coatings with two kinds of sillitin, i.e. M type and Z type sillitin respectively as filler were prepared and sprayed on hot dip galvanized steel sheets. The coatings exhibited better mechanical properties than the simple polyurethane coating, i.e. the wear resistance and the hardness of the polyurethane coating may be enhanced by 57.1% and 14.5%, as well as 85.7% and 41.8% for the addition of M type and Z type sillitin respectively. The coatings with the two types of sillitin exhibited also better corrosion resistance. The reason is that two types of sillitin are of a special structure composed of micro-sized granular silica and nano-flake kaolin clay, and the sillitin possesses high amount of nano-flake, which may be beneficial to the enhancement of the permeation resistance and mechanical properties of the coatings.

KEY WORDS materials failure and protection, electrical fittings protective coating, electrochemical impedance spectroscopy, new sillitin, abrasion resistance

用于架空电力线路、变电站及电厂的输电设备的电力金具，包括接续金具、接触金具、保护金具、母线金具、悬垂金具、耐张线夹及其紧固件。由于风偏摆动大，悬垂串金具特别是活动关节较少的地线悬垂串金具磨损严重，影响线路的安全运行。电力金具大部分都暴露于大气中，遭受不同地域和不同气候

* 国家电网公司总部科技项目KG12K16004和广东省中国电器院风电装备腐蚀控制关键技术院士工作站项目2013B090400023资助。
2015年5月15日收到初稿；2015年6月25日收到修改稿。
本文联系人：刘福春，研究员
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.287



的大气腐蚀。目前, 对金具普遍采用热浸镀锌层防腐, 这种防腐方式在一般地区可满足要求, 而在工业污染地区因锌层优先腐蚀而达不到预期使用寿命[1-5]。在这种情况下电力金具涂层除了具有良好的耐磨性能, 还要有较高的耐腐蚀性能。因此, 研究电力金具上耐磨防腐蚀涂层具有十分重要的意义。

固体填料能通过表面反应或自身的物理属性改变涂层的物理和化学性质。新型硅土是由粒状石英和片层状高岭土天然结合而成的填料, 具有独特的形态、低沉淀倾向、良好的透明性、良好的防腐蚀性、高抗磨性和抗化学腐蚀。本文以羟基丙烯酸树脂为主要成膜树脂, 异氰酸酯固化剂固化, 制备两种新型硅土材料为填料的丙烯酸聚氨酯涂层, 测试涂层的耐磨性能和耐腐蚀性能, 并与未添加硅土的空白涂层比较。

1 实验方法

1.1 涂料的制备

按100∶30的比例将羟基丙烯酸树脂加入到溶剂二甲苯中, 加入各种助剂后在高速分散条件下再加入M型或Z型硅土, 加入量为干膜质量的10%。采用球磨方法将其研磨一定的时间, 得到所需复合涂料组分一。组分二为脂肪族类含异氰酸酯的固化剂。

1.2 涂层试样的制备

以电力设施上常用的热浸镀锌钢板为基体, 分别用丙酮和无水乙醇除油和除水, 干燥后备用。采用空气喷涂方式制备涂层。喷涂时, 将制备好的涂料配以适量的固化剂, 再加稀释剂调到适合的粘度。喷涂后在室温下放置7 d使组分一和组分二充分交联固化, 固化反应为

$$R_1-N=C=O+H-OR_2 \longrightarrow$$

$$[R_1-N=C(OR_2)-OH] \longrightarrow R_1-N(H)-C(=O)-OR_2$$

其中, R_1为脂肪链烷基; R_2为丙烯酸树脂。在此反应中羟基丙烯酸树脂中的—OH与异氰酸酯固化剂中的—NCO交联成膜, 属于氢转移的逐步加成聚合反应。

固化后涂层干膜的厚度为(130±5) μm。对比样为喷涂未加硅土涂料的空白涂层试样, 分别用空白涂层试样、M涂层试样和Z涂层试样表示。

1.3 涂层性能的测试

依据国家标准GB/T 9754-2007涂层的光泽; 依据GB/T 13452.2-2008测试涂层的厚度; 依据GB/T 1730-2007测试涂层的摆杆硬度; 依据GB/T 1732-1993测试涂层的冲击强度; 依据GB 9286-1998用划格法测试涂层附着力; 依据GB/T 1731-1993测试涂层的柔韧性。

依据国家标准GB/T 1768-2006进行耐磨试验, 测试条件为: 负载砝码重为1 kg, 转数为500 r, 转速为60 r/min。使用0.1 mg精度的天平记录磨后的损耗, 每种涂层三块样板, 结果计算平均质量磨耗Δm, 精确到1 mg。平均质量磨耗$\Delta m=m1-m2$, 式中$m1$为磨前质量(mg); $m2$为磨后质量(mg)。

依据国家标准GB/T 1771-2007采用连续喷雾方式进行盐雾试验。使用5%NaCl(质量百分比)溶液, 试验温度为(35±2)℃。为了考察漆膜经碰伤后抵抗腐蚀的能力, 在试样上划出一条刻透涂层到底材的直线, 测量划痕单侧范围内涂层的腐蚀宽度, 宽度＞2 mm为失效。

在开路电位下, 使用273A电化学阻抗测试系统测试电化学阻抗谱(EIS)。测量频率范围为100 kHz–10 mHz, 测量信号为幅值20 mV的正弦波。采用三电极体系电解池, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 涂层/基体试样为工作电极, 工作电极的有效面积约为12.56 cm^2, 腐蚀介质为3.5% NaCl(质量百分比)溶液。对实验所得到的交流阻抗数据用ZSimpWin阻抗分析软件进行处理与分析。

采用ESEM(ESEM XL30 FEG)环境扫描电镜观察涂层微观形貌, 测试试样表面经过喷金处理, 测试电压为10 kV。使用ESEM所携带的附件EDS分析涂层中元素的种类和含量。用型号为DMAX/2400的X射线衍射仪(XRD)和型号为ZSX100e的X射线荧光光谱仪(XRF)分析硅土粉体的成分。

2 结果和讨论

2.1 两种新型硅土粉体的形貌和成分

图1给出了两种硅土粉体的表面微观形貌和能谱(EDS)分析。由图1可见, 两种硅土的形貌大致相同, 都由粒状结构物质和片状结构物质构成, 粒状物质含有Si和O元素, 片状物质含有Al、Si、O元素。图1c和图1d给出了放大50000倍后观察到的两种粉体中物质微观形貌, 可见粉体中粒状石英的粒径在500 nm以下, 呈球形; 高岭土呈多边形, 大小1–5 μm, 其片层厚度在100 nm以下, 属于纳米层状结构。

图2给出了粉体X射线衍射(XRD)图。图2表明, 两种粉体粒状结构为石英(SiO_2), 层状为高岭土

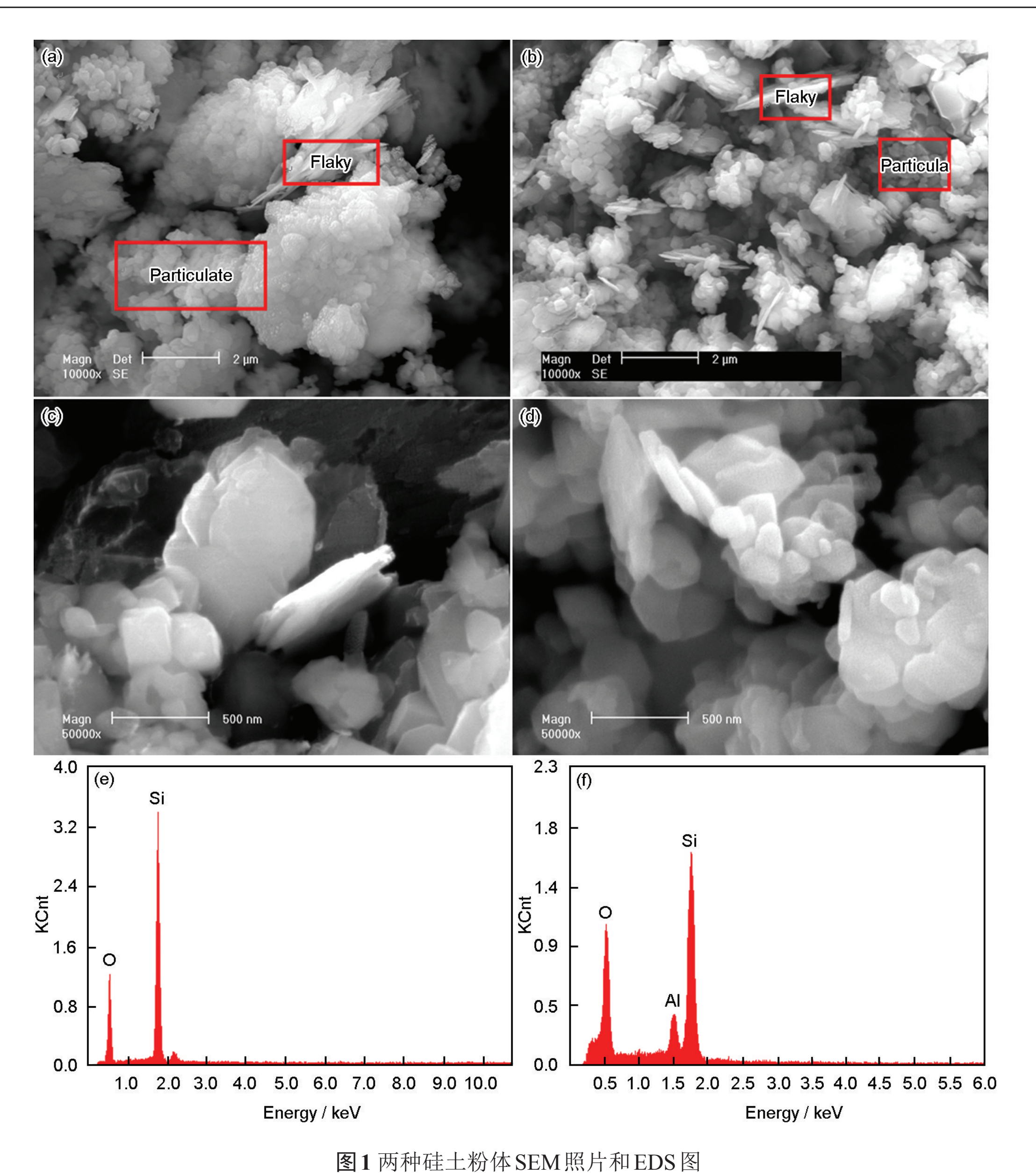


图1 两种硅土粉体SEM照片和EDS图

Fig.1 SEM micrographs and EDS of two kinds of sillitin powders. (a, c) sillitin M powder, (b, d) sillitin Z powder, (e) particulate substance, (f) flaky substance

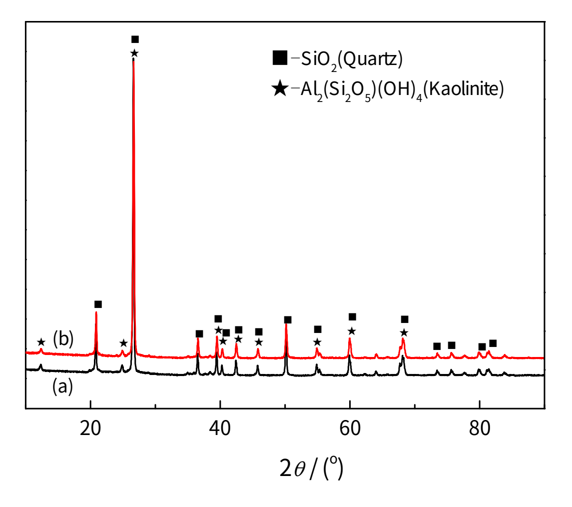


图2 两种硅土粉体的XRD分析

Fig.2 XRD spectra of two kinds of sillitin powders. (a) sillitin M powder, (b) sillitin Z powder

($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$[6])。结合表1的XRF测试结果可计算出, M硅土中SiO_2含量78.8489%, 片状高岭土含量为19.7967%, Z硅土中SiO_2含量70.8545%, 片状高岭土含量为27.2789%。

2.2 涂层的截面形貌

图3给出了放大200倍和1000倍的硅土涂层的截面形貌图, 图中从上到下依次为硅土涂层、热镀锌层、钢基体。由图3可以看出, 以Z涂层为例, 硅土在涂层中均匀分布, 硅土填料粒径尺寸大致相同, 为2–5 μm, 涂层的厚度约为130 μm。

2.3 涂层的常规性能

涂料的成膜物对涂料的力学性能有决定性作用, 但是填料的加入可以改变涂层的性能。表2给出了空白试样和添加硅土的涂层试样光学性能和力

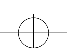


表1 两种硅土的XRF测试结果

Table 1 XRF results for two kinds of sillitin powder (%, mass fraction)

Sillitin types	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	SO_3	NiO	Na_2O	MgO	P_2O_5	ZrO_2
M	90.8190	7.8266	0.4131	0.2922	0.2740	0.1165	0.1127	-	0.0805	0.0410	0.0112	0.0032
Z	87.3488	10.7847	0.4263	0.4198	0.6610	0.1791	-	0.0050	0.0760	0.0619	0.0325	0.0047

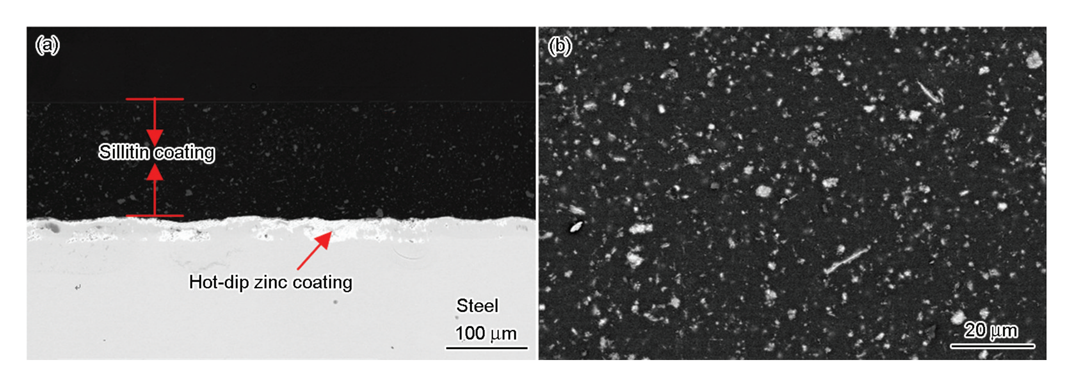


图3 Z硅土涂层的截面形貌

Fig.3 SEM images of cross sections of sillitin Z coating. (a) 200 times, (b) 1000 times

表2 空白涂层试样和硅土涂层试样涂层的光学和力学性能

Table 2 Optical and mechanical properties of the coated sample and blank samples coated sillitin coating

	Blank coating sample	M coating sample	Z coating sample
Thickness/μm	24±2	26±2	26±1
Gloss/60°	146	139	150
Pendulum hardness	0.55	0.63	0.78
Adhesion/Grade	1	1	1
Flexibility/mm	1	1	1
Impact resistance/kg·cm	50	50	50

学性能测试结果。从表2可以看出, 填料不同其涂层的光泽不同。添加硅土后涂层仍具有良好的附着力、柔韧性和冲击强度。与空白涂层相比, 添加硅土填料的涂层硬度分别提高了14.5%和41.8%。

2.4 涂层的耐磨性能

表3给出了空白试样和硅土涂层耐磨性能测试结果。从表3可见, 两种添加硅土填料的样板耐磨性均比空白样板的好, 其中添加Z填料的样板的耐磨性能最好, 平均磨耗为2 mg, 比空白试样的耐磨性提高了85.7%, M填料的涂层试样耐磨性比空白试样提高了57.1%。

图4给出了三种涂层耐磨试验后涂层表面的SEM照片。从图4可以看出, 进行耐磨试验后三种涂层均出现大小不一的暗色浅凹坑, 空白涂层表面明显起伏较大, 坑的深度较大。这个结果说明, 涂层脱落时以块状从涂层表面撕裂下来, 涂层的损失较多; 而图4显示, 两种硅土涂层耐磨试验时涂层的似片层脱落, 两种涂层表面凹凸起伏较低, 说明涂层的损失相对较少。

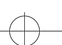
表3 空白涂层试样和硅土涂层试样的耐磨性能数据

Table 3 Datas of abrasion resistance of blank coating sample and sillitin coated sample

Coatings	The average value of abrasion/mg
Blank coating sample	14
M coating sample	6
Z coating sample	2

2.5 涂层的耐腐蚀性能

2.5.1 盐雾试验　图5给出了空白涂层和两种硅土涂层盐雾试验300 h后的照片。从图5可以看出, 盐雾试验后三种涂层表面均有起泡、锈蚀现象。划痕处填满了白色的腐蚀产物, 因为基体镀锌钢板被盐水腐蚀了。三种涂层中腐蚀介质(5%的NaCl水溶液)从划痕两侧逐渐向涂层内部渗透, 基体被腐蚀。



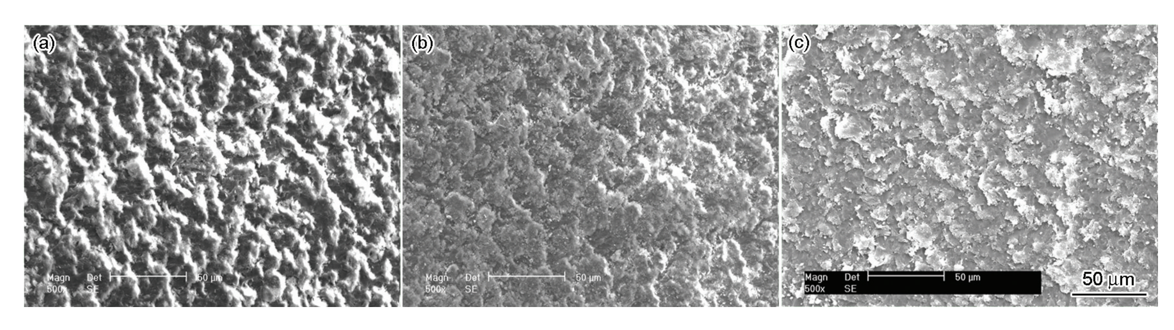


图 4 空白涂层试样和硅土涂层试样耐磨试验后 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of blank coating sample and sillitin coated samples after wear test. (a) blank coating sample, (b) M coating sample, (c) Z coating sample

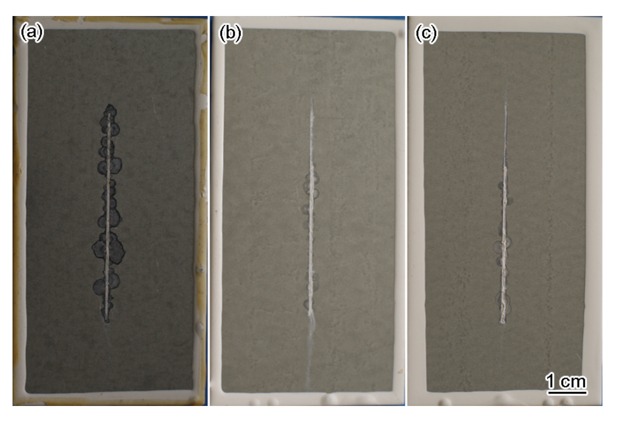


图 5　空白涂层试样和硅土涂层试样盐雾试验 300 h 后的照片

Fig.5 Photos of blank coating sample and sillitin coated samples after salt spray tests for 300 h. (a) blank coating sample, (b) M coating sample, (c) Z coating sample

表 4 空白涂层试样和硅土涂层试样的锈蚀扩展宽度

Table 4 Rust expanding width of blank coating sample and sillitin coated samples

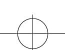
Coatings	The average value of rust expanding width/mm
Blank coating sample	2.7
M coating sample	1.2
Z coating sample	0.9

平均腐蚀扩展宽度列于表 4, 可见空白试样的渗透宽度最大, 依次是 M 试样和 Z 试样。这些结果说明, 三种涂层的抗渗透性能优劣顺序为 Z 试样＞M 试样＞空白试样, 耐腐蚀性能顺序为 Z 试样＞M 试样＞空白试样。

2.5.2 电化学阻抗谱测试　图 6 给出了三种涂层试样浸泡时间内的 Bode 图。三种涂层在浸泡初期的 240 h 内, 涂层的 EIS 阻抗谱仅出现一个时间常数, 并且涂层的阻抗值|Z|比较大, 数量级在 10^9 以上。此时三种涂层作为一个屏蔽层, 起到了屏蔽腐蚀介质的作用, 阻挡了腐蚀介质的渗透, 保护了基体。从相位角图上可以看到, 相位角在很宽的范围内接近−90°。这说明, 此时的三种涂层相当于一个电阻值很大而电容值很小的隔绝层。此时阻抗谱所对应的物理模型, 则可由图 7a 的等效电路给出。当浸泡时间延长到 504 h 时, 空白涂层试样的阻抗值|Z|数量级降为 10^8 Ω•cm^2。这说明, 在电解质的渗入作用下空白涂层的保护作用开始下降, 而其他涂层的阻抗值|Z|仍然还维持在 10^9 Ω•cm^2 以上。浸泡到 7200 h 后 M 和 Z 涂层|Z|仍然在 10^9 Ω•cm^{2}左右, 说明这两种涂层的防护性能好, 其涂层具有较好的耐腐蚀性能。空白样涂层阻抗值|Z|降低到 10^7 Ω•cm^2, 在整个浸泡时间内只有空白涂层试样在浸泡后期内出现了两个时间常数, 其他添加硅土填料的涂层只出现一个时间常数, 也说明添加硅土填料的涂层的防腐蚀性能好。从三种涂层相位角图中也可以看出, 在浸泡时间内两种硅土涂层试样在 10^5−10 Hz 范围内, 相位角接近−90°, 而空白涂层试样随着浸泡时间的延长相位角逐步降低。这说明, 涂层电容值的增大程度大, 涂层电阻值下降的比较严重。这个结果也说明, 添加硅土填料的涂层具有较好的耐腐蚀性能。

图 7 给出了三种涂层电化学数据在拟合过程中所采用的等效电路。空白涂层试样在浸泡时间前期采用等效电路 R(QR)(图 7a), 后期采用等效电路 R(QR)(QR)(图 7b), 而两种硅土涂层试样整个浸泡时间内采用等效电路 R(QR)。 图 8 给出了采用上述等效电路拟合的涂层的电阻随浸泡时间的变化曲线。可以看出, 在浸泡初期三种涂层的电阻 R_c 均在 10^9 Ω•cm^2 以上, 随着浸泡时间的延长不添加填料的涂层电阻不断减小, 在浸泡后期涂层的电阻 R_c 下降到 10^6 Ω•cm^2。这个结果说明, 此时涂层的防护性能遭到破坏, 而添加新型硅土填料涂层的涂层电阻 R_c 一直维持在 10^9 Ω•cm^2 以上。这表明, 新型硅土填料的添加提高了涂层的保护效应, 其耐腐蚀性能最好。

涂层防护性能的优劣与涂层的耐电解质溶液渗



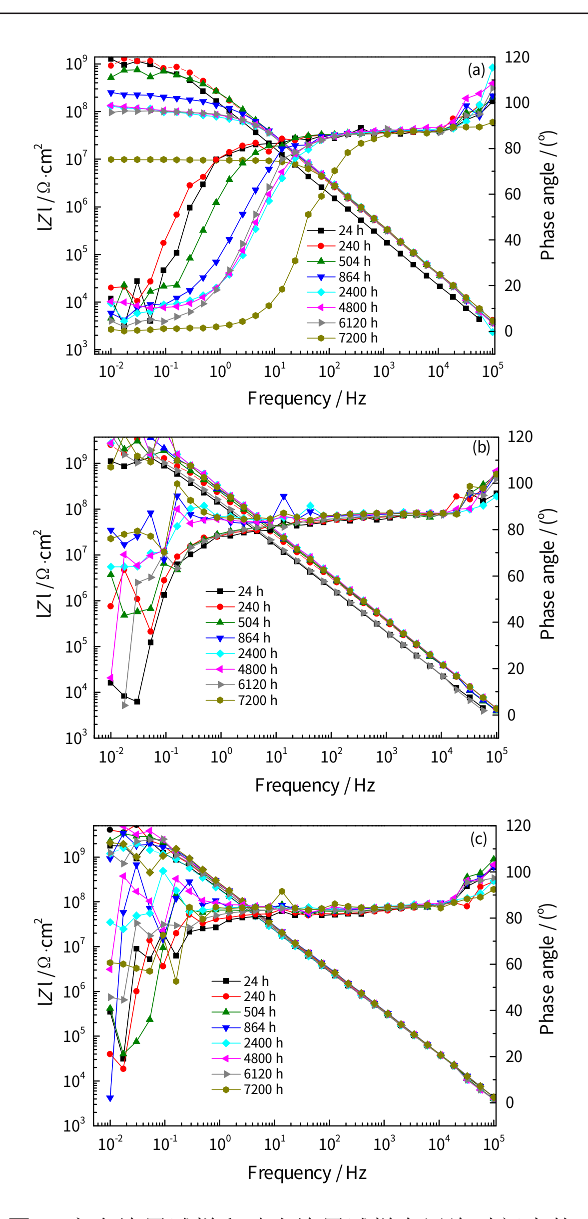


图6 空白涂层试样和硅土涂层试样在浸泡时间内的Bode图

Fig.6 Bode plots of blank coating sample and sillitin coated samples in immersion tests time. (a) blank coating sample, (b) M coating sample, (c) Z coating sample

透性能有密切的关系，电解质渗入涂层后引起涂层电容、电阻的变化，反过来也可以从涂层电容和电阻的变化了解电解质溶液渗入涂层的程度。文献[7]提出了有机涂层的吸水体积百分率

$$X_v\% = 100\times \lg[Q_c(t)/Q_c(0)]/\lg 80 \quad (1)$$

式中 $Q_c(0)$和 $Q_c(t)$分别为涂层初始电容和浸泡 t时间的涂层电容。在涂层浸泡初期电解质溶液还未渗入涂层，涂层体系相当于一个"纯电容"，根据等效电路图可估算 $Q_c(0)$。根据式1可计算出不同涂层吸水的体积浓度随浸泡时间的变化，如图9所示。从图9可以看出，添加硅土填料的涂层吸水率相对很低，说明添加的硅土起到了抑制电解质溶液渗透的作用，而

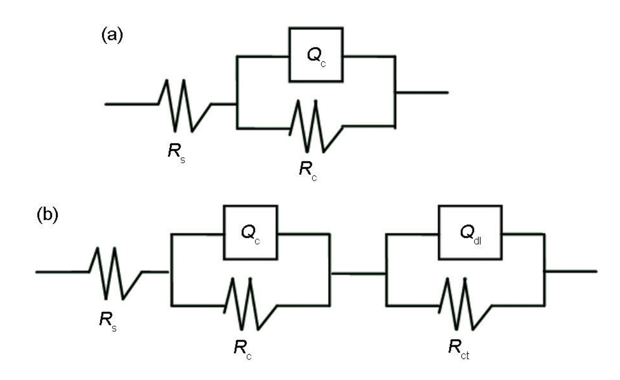


图7 涂层浸泡不同时间的等效电路图

Fig.7 Equivalent electric circuit diagrams of the coated panels at different immersion stages. (a) early immersion stage, (b) late immersion stage. R_s: Solution resistance; Q_c: Coating capacitance; R_c: Coating resistance; Q_{dl}: Electric double layer capacitor; R_{ct}: Charge transfer resistance

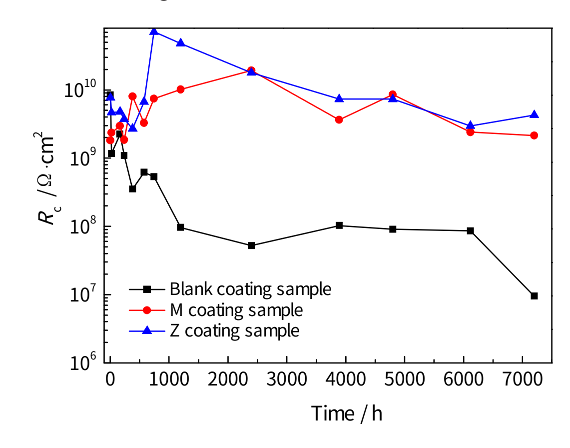


图8 空白涂层和硅土涂层电阻随浸泡时间的变化

Fig.8 Change of coating resistances and capacitances with immersion time

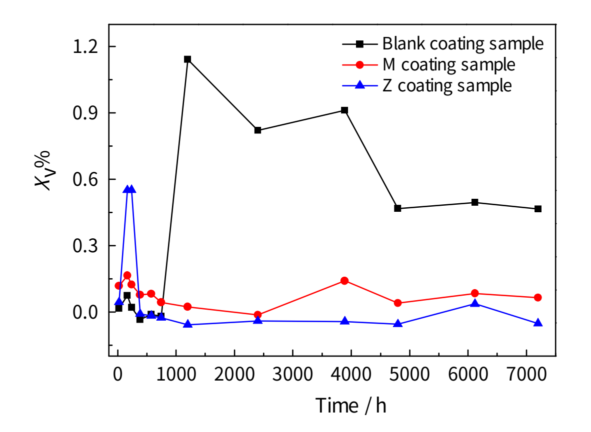


图9 涂层吸水率随浸泡时间的变化

Fig.9 Change of water absorption of the coatings with immersion time

空白涂层试样的抗渗透性能较弱。

2.6 涂层的耐腐蚀机理

硅土填料是由粒状的石英和片状的高岭土组成，高岭土层间的硅氧四面体[SiO_4]和铝氧八面体{$Al[O_3(OH)_4]$}在C轴方向上做周期性重复排列，

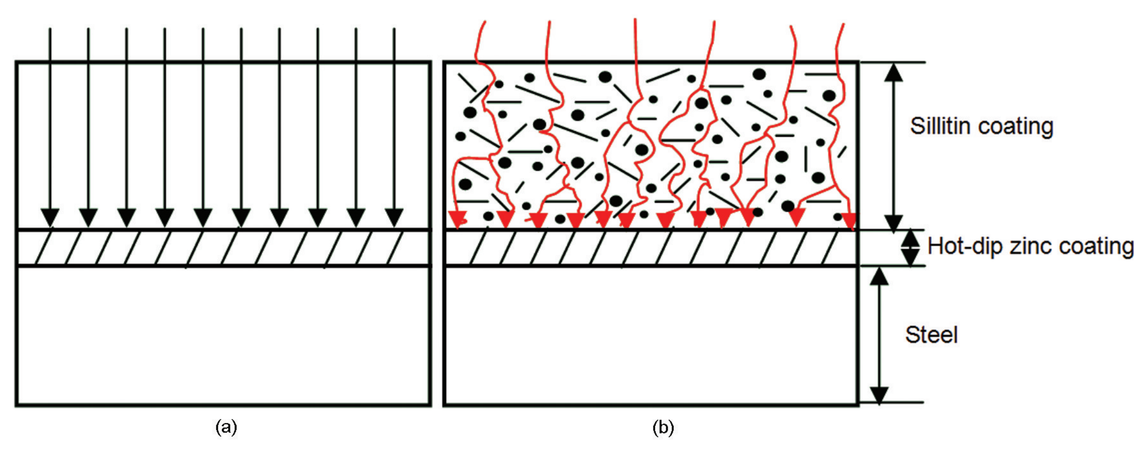


图 10 硅土涂层耐腐蚀机理模型

Fig.10 Models of corrosion mechanism of the sillitin coating. (a) blank coating sample, (b) sillitin coating sample

SiO_4的边缘为O原子, $Al[O_3(OH)_4]$的边缘为-OH基团[8-10]。层间通过八面体的-OH与四面体的O形成氢键(Al-O-H O-Si)或范德华力连接, 层间氢键和范德华力相互作用使晶层之间连接紧密, 性能稳定; 石英粉不含结晶水, 不参与固化反应, 不影响反应机理, 表面呈中性, 能均匀地分布于漆膜中, 提高漆膜的硬度、抗磨、抗划伤性能。片状填料具有较大的径厚比[11-15], 在涂料中形成层层交叠排列, 产生"迷宫效应"[16-20]。这种交叠排列延长了腐蚀介质在涂层中的扩散路径, 提高了涂层的屏蔽作用和涂层抗渗透及防腐蚀的能力。粒径很小的石英粒填充到片状填料和涂层中, 有利于提高涂层的致密性。如图10所示, 粒状填料和片状填料的结合不仅延长了电解质溶液渗入涂层的途径, 提高了涂层的抗渗透性, 而且提高了涂层的硬度和耐磨性。Z涂层的耐腐蚀性能相对较好, 因为Z涂层中片状高岭土含量比M涂层的高。

3 结　论

M型和Z型硅土填料提高了聚氨酯涂层的力学性能, 耐磨性分别比空白试样提高了57.1%和85.7%, 硬度提高了14.5%和41.8%。添加硅土的涂层比空白涂层具有更好的抗渗透性能。两种硅土具有微米粒状氧化硅与纳米片状高岭土的组合结构, 纳米片状高岭土含量提高有利于改进涂层的抗渗透性和力学性能。

参 考 文 献

1 MO Zenglu, CHENG Zhiyun, Corrosion and prevention of zinc deposit of transission towers, Electric Power Constraction, **25**(1), 22 (2004)
(默增禄, 程志云, 输电线路杆塔的腐蚀与防治对策, 电力建设, **25**(1), 22(2004))

2 CHE Dejing, ZHANG Wanyou, ZHANG Daquan, AN Zhongxun, ZHOU Guoding, Corrosion of eng-fitted metallic hardware of composite insulator in power transmission line, Corrosion & Protection, **25**(11), 461(2004)
(车德竞, 张万友, 张大全, 安仲勋, 周国定, 输电线路合成绝缘子端部金具的腐蚀研究, 腐蚀与防护, **25**(11), 461(2004))

3 CHEN Junjun, HU Jiarui, XIE Yi, HU Botao, Corrosion analysis and protection measures for fittings of over head power transmission lines, Electric Power Construcion, **34**(8), 95(2013)
(陈军君, 胡加瑞, 谢　亿, 胡波涛, 架空输电线路金具腐蚀分析及防护对策, 电力建设, **34**(8), 95(2013))

4 ZHANG Daquan, CHE Dejing, ZHANG Wanyou, LIANG Lei, Study on crevice corrosion of end-fitted metallic hardware of composite insulator, Proceedings of the CSEE, **26**(3), 86(2006)
(张大全, 车德竞, 张万友, 梁　磊, 合成绝缘子端部金具的缝隙腐蚀研究, 中国电机工程学报, **26**(3), 87(2006))

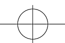
5 GENG Huimin, Transmission lines with the common faults and structure improvement, Silicon Valley, (18), 135(2013)
(耿慧敏, 输电线路金具常见故障及结构改进分析, 硅谷, (18), 135(2013))

6 WEI Bin, Adsorption research La, Nd clay minerals and soil inorganic relatively rare earth elements, Masters Thesis, Anhui Agricultural University, (2011)
(魏　斌, 粘土矿物及土壤无机相对稀土元素 La、Nd 的吸附性研究, 硕士学位论文, 安徽农业大学, (2011))

7 D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, Plasma-polymerised coatings used as pretreatment for aluminium alloys, Apple Chemisty, **4**(2), 62 (1954)

8 GU Xiaowen, ZHANG Xianru, XU Zheng, Synthesis and properties of kaolinite/acrylamide intercalation compound by microwaves, Jiangsu Ceramics, **39**, 6(2006)
(顾晓文, 张先如, 徐　政, 高岭石/丙烯酰胺插层复合物的微波制备及其表征, 江苏陶瓷, **39**, 6(2006))

9 CHEN Xinggang, QIN Xiaoming, HOU Guixiang, ZHANG Lei, WANG Runzeng, Research progress intercalation of Kaolin, China Ceramics, **46**(7), 15(2010)
(陈兴刚, 秦晓明, 侯桂香, 张　磊, 王润增, 高岭土插层改性研究进展, 中国陶瓷, **46**(7), 15(2010))



10 ZHANG Yinmin, LIU Qinfu, HAO Junkai, TU Tingting, Advances in researching intercalation and splitting of Kaolin, China Non-metallic Mining Industry Herald, (2), 11(2010)
(张印民, 刘钦甫, 郝军凯, 涂婷婷, 高岭土插层-剥片研究进展, 中国非金属矿物工业导刊, (2), 11(2010))

11 S. González, F. Cáceres, V. Fox, R. M. Souto, Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing aluminum powder, Progress in Organic Coatings, **46**(4), 317(2003)

12 J. González- Guzmán, J. J. Santana, Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing glass flakes, Progress in Organic Coatings, **68**(3), 240(2010)

13 JIAO Zhiwei, LIU Kui, Application of metallic flake pigments in anticorrosive coatings, Materials protection, **45**(11), 38(2012)
(焦志伟, 刘 葵, 片状金属颜料在防腐蚀涂层中的应用, 材料保护, **45**(11), 38(2012))

14 S. Sathiyanarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Corrosion protection coating containing polyaniline glass flake composite for steel, Electrochimica Acta, **53**(5), 2087(2008)

15 JIN Xiaohong, ZHEN Tianshui, A Study on lamellar zinc based epoxy primers, Materials Protection, **32**(4), 25(1999)
(金晓鸿, 郑添水, 鳞片状锌基环氧富锌底漆的研究, 材料保护, **32**(4), 25(1999))

16 SHAO Yawei, GU Shengfei, ZHANG Tao, MENG Guozhe, Effect of size of mica filler on diffusion of water in epoxy coatings, Paint & Coating Industry, **37**(10), 11(2007)
(邵亚薇, 顾胜飞, 张 涛, 孟国哲, 云母填料尺寸效应对水在环氧涂层中扩散行为的影响, 涂料工业, **37**(10), 11(2007))

17 H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy, Surface and Coatings Technology, **157**(2/3), 151(2002)

18 YANG Zhengbo, YANG Zhonglin, GUO Wansheng, SONG Guangcheng, Study on the anticorrosion mechanism of flake zinc-rich coatings film, China Paint, **21**(1), 19(2006)
(杨振波, 杨忠林, 郭万生, 宋广成, 鳞片状富锌涂层耐蚀机理的研究, 中国涂料, **21**(1), 19(2006))

19 YU Xiaohui, ZHU Xiaoyun, GUO Zhongcheng, LONG Jinming, Development of amicable flake zinc based heavy duty anticorrosive epoxy coating, Surface Technology, **34**(1), 53(2005)
(于晓辉, 朱晓云, 郭忠诚, 龙晋明, 鳞片状锌基环氧富锌重防腐涂料的研制, 表面技术, **34**(1), 53(2005))

20 LEI Minjuan, ZENG Peng, XIE Guangrong, LI Xinbo, CHENG Zhun, Effect of flake glass on corrosion resistance of water-based zinc- aluminum alloy composite coating, Electroplating & Finishing, **31**(7), 59(2012)
(雷敏娟, 曾 鹏, 谢光荣, 李新波, 程 准, 片状玻璃对水性复合锌铝合金涂层耐蚀性的影响, 电镀与涂饰, **31**(7), 59(2012))